

# HYDROPHOBIC, CRYSTALLINE, MICROPOROUS SILACEOUS MATERIALS OF REGULAR GEOMETRY

**Publication number:** JP61500843 (T)

**Publication date:** 1986-05-01

**Inventor(s):** DEFUEUSU KENISU ESU, ; ROOZENBURATSUTO EARON EE

**Applicant(s):** SUKOPASU TEKUNOROJII CO INC ZA

**Classification:**






**- international:** *A01K1/015; A24D3/08; A24D3/16; A24F13/06; A61F13/15; A61F5/44; A61L15/18; B01J20/10; B01J20/18; B01J29/04; C01B39/26; C07F7/02; A01K; A01K1/015; A24D; A24D3/00; A24F; A24F13/00; A41B; A47G; A61F13/15; A61F5/44; A61L15/16; B01J; B01J20/10; B01J29/00; C01B39/00; C07F; C07F7/00; C08G*

**- European:** A01K1/015B2; A24D3/16E; A61L15/18; B01J20/10; B01J20/18D

**Application number:** JP19850500290T 19841221

**Priority number(s):** US19830565460 19831227

## Also published as:

 JP6002579 (B2)  
 WO8502848 (A1)  
 ZA8409851 (A)  
 US4683318 (A)  
 PH23590 (A)

more >>

Abstract not available for JP 61500843 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 8502848 (A1)**

New family of crystalline, microporous silaceous materials of regular geometry, which are substantially hydrophobic, and methods for their preparation. Being resistant to water sorption these materials avoid poisoning and occlusion. These minerals typically have the unit cell structure:  $\text{Na}_6[\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_3\text{O}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

## ⑫ 公表特許公報(A)

昭61-500843

⑬ 公表 昭和61年(1986)5月1日

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>C 01 B 33/28  
A 24 D 3/08  
A 24 F 13/06

識別記号

庁内整理番号

Z-7918-4G  
7235-4B  
8114-4B※

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(1)

(全10頁)

⑮ 発明の名称 規則的幾何学的形状の疎水性結晶性微孔質ケイ素質物質

⑯ 特 願 昭60-500290

⑰ 出 願 昭59(1984)12月21日

⑱ 翻訳文提出日 昭60(1985)8月27日

⑲ 国際出願 PCT/US84/02087

⑳ 国際公開番号 WO85/02848

㉑ 国際公開日 昭60(1985)7月4日

優先権主張 ㉒ 1983年12月27日 ㉓ 米国(U S) ㉔ 565460

⑳ 発 明 者 デフェグス、ケニス エス

米国ニュージャージー 08540、プリンストン、プロスペクト ア  
ヴェニュー 115㉕ 出 願 人 ザ スコパス テクノロジー  
カンパニー、インコーポレーテ  
ッド米国ニューヨーク 10165、ニューヨーク、イースト 42 ストリ  
ート 60

㉖ 代 理 人 井理士 佐藤 一雄 外2名

㉗ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, GB(広域特  
許), HU, JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許)

最終頁に続く

## 請 求 の 範 囲

1. 式  $\text{SiOR}$  (式中、Rはアルミニウムよりも強い点電源である置換基である)の会合部分約1~4個の存在によって特徴づけられる、ケイ素質格子内の無アルミニウム点を含む、規則的幾何学的形状の疎水性微孔質結晶性テクトシリケート物質。

2. Rが、水酸基よりも弱い点電源である置換基である、請求の範囲第1項の物質。

3. Rが、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アシル、および  $\text{SiR}'_n\text{X}_p$  (式中、R'は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル、シクロアルキル、アリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アシル、アラキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、Xはハロゲン原子または低級アルコキシ基であり、nは0~3であり、そしてpは(3)-(n)である)からなる群から選択される置換基である、請求の範囲第2項の物質。

4. 無アルミニウム点が、単位  $\text{SiR}'_q$  (式中、qは0~2であり、そしてR'は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル、シクロアルキル、アリール、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アシル、アラキルおよびそれらの混合物からなる群から選択される)1~2個によって架橋される、請求の範囲第2項の物質。

5. 前記点が、アルミニウムをアルミナ質テクトシリケート格子から除去することからなる方法によ

て作られる、請求の範囲第3項または第4項の物質。

6. Rが、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 低級アルキルまたは  $\text{SiR}'_n\text{Cl}$  (式中、R'は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルであり、そしてnは1~2である)である、請求の範囲第5項の物質。

7. アルミニウム除去後の格子  $\text{Si}:\text{Al}$  比が、約25よりも大きい、請求の範囲第5項の物質。

8. 格子が、本質上無アルミニウムである、請求の範囲第7項の物質。

9. アンモニア蒸気の吸収の約20~80%以下である水蒸気の吸収を示す、請求の範囲第1項の物質。

10. (a) アルミニウム欠損点を天然または合成アルミナ質テクトシリケート出発物質の格子内に作り(前記点は会合  $\text{SiOH}$  部分約4個の存在によって特徴づけられる)。

(b) アルミニウム欠損テクトシリケートを加熱して水和水を除去し。

(c)  $\text{Si-OH}$  部分を疎酸化試薬と反応させ、それによって点当たり前記部分の約1~4個を式  $\text{SiOR}$  (式中、Rはアルミニウムよりも強い点電源である置換基である)の部分に転化することを特徴とする、規則的幾何学的形状の疎水性結晶性物質の製造法。

11. Rが、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ ア

シルおよび  $\text{SiR}'_n\text{X}_p$  (式中、 $\text{R}'$  はシクロアルキル、アリール、アシル、アルキル、アラルキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、 $\text{X}$  はハロまたは低級アルコキシであり、 $n$  は 0~2 であり、そして  $p$  は (3) - (n) である) からなる群から選択される置換基であり、または  $\text{Si-OH}$  部分の 2~4 個が単位  $\text{SiR}'_q$  (式中、 $q$  は 0~2 である) によって架橋される、請求の範囲第 10 項の方法。

12.  $-\text{Si-OH}$  部分の 2 個と誘導化試薬との反応が、2 個の  $\text{HX}$  部分の脱離および単位  $-\text{SiR}_2-$  による部分の架橋を生ずる、請求の範囲第 11 項の方法。

13.  $\text{R}$  が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  であり、または  $\text{R}'$  が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルであり、 $n$  は 1~2 であり、そして  $\text{X}$  はクロロである、請求の範囲第 11 項の方法。

14. 出発物質の  $\text{Si}:\text{Al}$  比が、約 5:1 よりも大きい、請求の範囲第 10 項の方法。

15. アルミニウム欠損点が、アルミナ質テクトシリケートを水性媒液にさらすことによって作られる、請求の範囲第 11 項の方法。

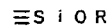
16. アルミニウムの本質上すべてをアルミナ質テクトシリケート格子から除去する、請求の範囲第 15 項の方法。

17. (a) アルミニウムの実質的部分をアルミナ質テクトシリケートの格子点から除去して、会

合  $\text{SiOH}$  部分約 4 個によって特徴づけられるアルミニウム欠損点を作り、

(b) アルミニウム欠損テクトシリケートを、格子の一体性が保持される温度において脱水し、そして温度において脱水し、そして

(c)  $\text{SiOH}$  部分をジハロジアルキルシラン、ジアルコキシジアルキルシラン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルカノールおよび  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルハライドからなる群から選択される誘導化試薬と反応させ、それによって点当たり前記部分の約 1~4 個を式



(式中、 $\text{R}$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルまたは  $\text{SiR}_2\text{X}$  (式中、 $\text{X}$  はハロゲン原子) からなる群から選択される)

の部分に転化し、または点当たり少なくとも 2 個の  $\text{SiOH}$  部分を単位  $\text{SiR}'_q$  (式中、 $q$  は 0~2 である) によって架橋する

ことを特徴とする、テクトシリケートの親水性の減少法。

18. 誘導化剤が、ジクロロジメチルシランまたはメタノールである、請求の範囲第 17 項の方法。

19. 出発物質が、クリノプロライトである、請求の範囲第 17 項の方法。

20. 請求の範囲第 1 項の物質の有効量を含有する吸収性内部芯を具備することを特徴とするおむつ。

## 明 細 書

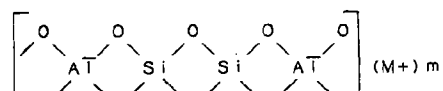
規則的幾何学的形状の疎水性結晶性微孔質ケイ素質物質

## 技 術 分 野

本発明は、規則的幾何学的形状の疎水性結晶性微孔質ケイ素質物質およびその製造法に関する。

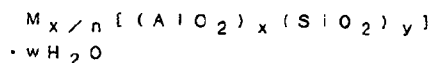
## 発 明 技 術

第 1 族および第 2 族元素、例えばカリウム、ナトリウム、マグネシウムおよびカルシウムの結晶性水和アルミナ質テクトシリケートは、天然に産出し、または実験室で合成でき、そして高価多価イオン、例えば希土類は、陽イオン交換によって、容易に導入される。構造上、これらのテクトシリケートは、酸素イオンを共有することによって互いに結合する  $\text{AlO}_4$  および  $\text{SiO}_4$  四面体の無限にのびる三次元網目をベースとするアルミナ類「骨組」シリケートである。このような骨組または格子は、正味の陰電荷を担持し、そして図式的には一般構造式



(式中、M<sup>+</sup>は陽イオン、例えばナトリウムまたはカリウムであり、そしてmは格子内の陰荷電アルミニウムイオンの数に等しい)

によって表わされ得る。また、アルミナ質テクトシリケートは、実験単位格子式



(式中、Mは原子価nの陽イオンであり、wは水分子の数であり、そしてy/x比は包含される特定のテクトシリケートの構造に依存して通常約1~2.0である)によって表わされ得る。和(x+y)は、単位格子内の四面体の総数であり：角型カッコ内の部分はテクトシリケートの骨組組成を表わす。

脱水後、若干のテクトシリケートは、チャンネルおよび細孔のクリアリングのため、液体または気体を吸収するのに利用できる大きい内部表面積を示す。チャンネルは、固体の全容積を均一に貫いている。テクトシリケートの外面は、その全有効表面積の少部分のみを表わす。それ故、脱水テクトシリケートは、それらの有効分子サイズおよび形状に基づいて異なる分子を選択的に吸着または拒絶するのであろう。このサイズ選択的吸着作用は、全体的または部分的であることができる。全体的ならば、固体への第一種の拡散は全く防止でき、一方第二種の拡散は生ずる。部分的ならば、二成分系混合物の成分は、包含される露出条件に依存

して異なる速度で固体に拡散できる。

アルミナ質テクトシリケート細孔の表面上の点電荷のため、高極性分子、例えば水、アンモニア、アルコール類などは、低極性分子、例えば炭化水素または不活性ガスよりも一般に強く吸着される。水はアルミナ質テクトシリケートによって容易に吸着され、かつ強く結合される。水分子は、液相および気相の両方においてダイヤモンド状格子のフラグメント内に群がる強い傾向を有する。この親水性は、石油工業によって加工された炭化水素などの分子と水との混合物から液相または気相のいずれかの水を除去するのに利用されている。少量の容易に吸着された気体分子、例えば窒素、いそなどを含有するガス流も、水に対するテクトシリケートの極めて強い引力のため脱水テクトシリケートで乾燥され得る。

しかしながら、アルミナ質テクトシリケートの親水性は、水を含有する混合物から極性の低い物質を選択的に除去するのにこれらの物質を使用することを妨げている。例えば、ヒトの排泄物から蓄しい量の溶存アンモニアを除去するであろうテクトシリケートは、おむつまたはベッドパッドにおける実用性を見出すであろう。おむつまたはベッドパッドにおいて、テクトシリケートは、少なくとも部分的にアンモニアバースを防止し、このようにしてアンモニア皮膚炎(おむつかぶれ)を防止するように作用するのであろう。このよ

うな物質は、農場の動物または家庭ペットの排泄物を吸着するのに使用されるものなどの寝わら中の成分としても有用であろう。天然産テクトシリケートおよび合成テクトシリケートの両方は、イオン交換によって液状のヒトおよび動物の廃物から窒素質成分を除去するのに使用されているが、多量の水の存在下において溶存アンモニアを除去するという問題は、解決されていない。バルホルダーの米国特許第3,935,363号明細書参照。アンモニア分子以上の水分子の優先的吸着は、アンモニアを吸着するテクトシリケートの能力を急速に低下させる。

テクトシリケートを吸着剤として使用して大きいフレイバー付与分子を煙中に残しながらタバコの煙から一酸化炭素を除去する望ましさは、以前から認められている。しかしながら、この目標の実現は、タバコの煙の成分でもありかつテクトシリケート細孔を迅速に充填し、それによって有意量の一酸化炭素の吸着を妨げる水蒸気の優先的吸着によって現に失敗している。この吸着を防止しようとする1つの試みは、米国特許第3,658,069号明細書に開示のようにテクトシリケートからの上流の煙流中に置かれた吸水性物質の使用を包含する。金属触媒も、テクトシリケートに導入されて例えば一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するか石油供給原料の水素添加およびクラッキングを触媒作用する。このような触媒担持テクトシリケートも、

細孔吸着を通しての水による失活および触媒被毒を受けやすい。例えば、英国特許第2,013,476A号明細書参照。

疎水性のテクトシリケート物質は、他の分子種に対する親和力および活性を維持しながら水吸着に対して抵抗性であることによって、これらの被毒および吸着問題を克服するのであろう。このような疎水性テクトシリケートは、水性供給原料から不純物を除去し、並びに導入触媒を水による失活から保護するのに有用であらう。

#### 発明の開示

従って、本発明の目的は、他の分子に対して有用な親和力を保持しながら水吸着に抵抗する疎水性テクトシリケートをベースとする物質を提供することにある。

本発明の別の目的は、減少された親水性、好ましくはアンモニアを吸収する物質の力よりも低い親水性を示しながらアンモニアを強く吸着するであろう疎水性テクトシリケートをベースとする物質を提供することにある。

本発明の目的は、実質的部分のアルミニウムを天然産または合成アルミナ質テクトシリケートの格子点から除去してテクトシリケートのシリカ質格子内に反応性格子点、好ましくは一般構造(≡SiOH)<sub>4</sub>のヒドロキシル含有ネストを作ることを含む反応法によっ

て製造される疎水性テクトシリケートによって達成されている。得られたアルミニウム欠損テクトシリケートは、例えば加熱して反応点を破壊せずに、またはさもなくば失活せずに水和水を追い出すことによって脱水される。次いで、得られる物質は、誘導化されて水酸基を所定の部分（前記部分はアルミニウムまたは好ましくは水酸基よりも弱い点電荷である）で置換する。本発明に従っての適当な脱アルミニウム化、脱水および誘導化条件の選択は、微孔質結晶性でありかつ等価の露出条件下で水に対してよりもアンモニアに対して強い親和力を示す新規種類の疎水性物質を生成する。

置換基に関してここで使用される「より弱い点電荷」なる用語は、より低い全電荷を有すること、そして／または電荷が例えば（a）アルミナ質テクトシリケート中のアルミニウム点、（b）アルミニウム除去の結果として形成されるヒドロキシル点における電荷分布よりも大きい分子容量にわたって分布されていることと定義される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明のテクトシリケートの誘導化法を示す図である。

#### 本発明を実施するための最良の形態

本発明の疎水性物質は、格子シリル水酸基、好まし

くはテトラ配位「ネスト」配置内のものを反応させてヒドロキシルネストを有する部分、好ましくはアシル、アルキルまたはシリル基で置換することによって生成される。好ましいシリル基は、一般式  $\text{Si}(\text{R}')_n \text{X}_p$ （式中、 $n$ は0～3であり、 $p$ は（3）-（ $n$ ）であり、 $\text{R}'$ はアリール、アルキル、アシル、アラルキル、シクロアルキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、そして $\text{X}$ はハロゲンまたはアルコキシ基である）のものである。好ましいアシル、アルコキシおよびアルキル基は、低級アシル、アルコキシまたはアルキル基、例えば $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、アルコキシまたはアシル基（分岐鎖および直鎖の両方）である。好ましくは、 $n$ は1～2であり、そして $\text{X}$ はクロロである。

このようにして誘導化されるテクトシリケートは、まず、好ましくは水性塩酸での処理によって脱アルミニウム化されてシリカ質格子内に所要の反応点を形成する。次いで、それらは、脱水されて、これらの反応点を露出する。すべてのテクトシリケートは、若干の付随的な構造的水酸基（OH）を包含することがあるが、有用な疎水度を付与するのに必要な程度に化学誘導化を許すのに十分な水酸基は、存在しない。従って、基質テクトシリケートは、まず、処理されて格子水酸基の数を増大しなければならず、次いで脱水されて爾後の化学誘導化用に有効な水酸基を形成すべきである。

本発明の方法の一般反応式は、第1図に示されるように図示され得る。ヒドロニウムイオンによるテクトシリケートの金属陽イオンは（M<sup>+</sup>）の置換は水性酸へのテクトシリケートの露出によって容易に達成される。第1図に示されるように、出発物質Iの $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 結合は、容易にプロトン化し、そして解離して構造IIによって示されるように格子内にアルミニウム会合ヒドロキシル点を与える。ケル（米国特許第3,682,996号明細書）は、型II点のシリル化、即ちトリメチルシラン（ $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ ）への露出によって構造IIのシリル化アルミニウム含有物質を生成することを開示している。ケルは、型IIのシリル化ゼオライトが型IIの親「水素」ゼオライトよりも約40%少ないシクロヘキサン、 $n$ -ヘキサンおよび水を吸収することを開示した。しかしながら、ケルは、選択性優先の変化を報告していない。

ケイ素対アルミニウム比（ $\text{Si}:\text{Al}$ ）約5より大を有するアルミナ質テクトシリケートは、格子一体性の損失なしにほとんど全く脱アルミニウム化され得る。R. M. パーラーおよびM. B. マッキー、Can. J. Chem., 42, 1481 (1964) 参照。このことは、水性酸でのアルミナ質テクトシリケートの長期間処理によって達成されている。脱アルミニウム化は、構造IVに図示されるように、約4個の会合 $\text{Si}-\text{OH}$ 部分からなるテトラ配位化ヒドロキシル化

ネストを有するテクトシリケートを与えると考えられる。これらの無アルミニウム点は、「エキソアルミニウム点」と点称され得る。

構造IIおよびIVの両方の活性テクトシリケート物質は、アルミニウム除去のための格子電荷の絶対的現象のため低下した親水性を示すと予想されるであろうが、残りのアルミニウム原子と会合された水素原子および／または遊離シリル水酸基（ $\text{SiOH}$ ）への水素結合によって水を依然として収容すると予想されるであろう。アルミニウム含有または脱アルミニウム化テクトシリケートを比較的低温、即ち約100～200℃に好ましくは真空の存在下において加熱することは、微孔から水和水を除去することによって吸収用の細孔およびチャンネルをクリアする。脱アルミニウム化テクトシリケートを高温、即ち約400～500℃にさらすことは、脱ヒドロキシル化および新しい $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の形成によってヒドロキシルネストの部分または全破壊のいずれかを生ずる。N. Y. チェンは J. Phys. Chem., 80, 60 (1976) において80よりも大きい $\text{Si}:\text{Al}$ 比を有する脱アルミニウム化モルデン沸石が1または12 mm Hgの圧力において水蒸気を吸収しないであろうことを報告している。

ネストとシランとの反応によって格子アルミニウムをケイ素で置換しようとする初期の試みは、不成功で

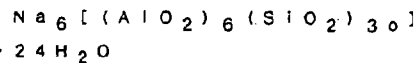
あった。構造Ⅴ ( $R = SiH_3$ ,  $x < 4$ ) のテクトシリケートを生成する若干のネストシリル化の見込みも報告しているR. M. パーラーおよびJ. C. トロムベ、J. C. S. Faraday 1 74, 1871 (1978) 参照。彼らは、ネスト水酸基が第1図の構造Ⅱ中に存在する水酸基よりもシリル化に対して反応性ではないらしいことも報告した。シリル化テクトシリケートの親水性は、測定されなかった。

本発明で出発物質として利用されるアルミナ質テクトシリケートは、天然または合成起源またはそれらの混合物の結晶性、非晶質および混合結晶性非晶質テクトシリケートを包含できる。本発明で有用な水不溶性結晶性テクトシリケートは、最も狭い直径約3~13Åの間隔チャンネルを有するものである。以下、この直径は、孔径と称されるであろう。本発明で有用な非誘導性基質物質を特徴づける好ましい孔径は、約3~10Å、最も好ましくは4~8Åである。所定のテクトシリケートの孔径は、シラン、アルコールなどの誘導性物質を入れるのに十分な程大きくなければならないが、望ましくない液体または気体成分、即ち芳香族化合物、ケトン、複素環式化合物などの導入を阻止するのに十分な程小さくなければならない。約4~13Åの範囲内の孔径を有するテクトシリケートは、小さいガス状元素および化合物、例えば水(運動直径( $\sigma$ ) 2.65Å)、一酸化炭素( $\sigma$  3.76Å)、

二酸化炭素( $\sigma$  3.30Å)およびアンモニア( $\sigma$  2.60Å)を容易に入れる。

最も有用にアルミナ質テクトシリケート出発物質は、好ましくは約5:1よりも大きい格子ケイ素対アルミニウム比を有するであろう。約5未満のケイ素対アルミニウム比を有するテクトシリケートは、脱アルミニウム時にそれらの構造一体性を失う傾向がある。

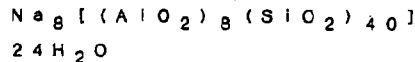
特に好ましい種類のアルミナ質テクトシリケート出発物質は、天然産クリノプロクロライトである。これらの鉱物は、典型的には単位セル構造



(式中、ナトリウムイオン含量(Na+)は部分的にカルシウム、カリウムおよび/またはマグネシウムなどによって置換され得る)

を有する。好ましい変種中のケイ素アルミニウム比は、5よりも大きく、最も好ましくは約8よりも大きい。孔径は、約4.0~6.0Åの範囲内である。クリノプロクロライトは、空气中で約700℃に安定であり、そして脱アルミニウム時にその構造一体性を維持する。

出発物質として有用である他の天然産アルミナ質テクトシリケートは、典型的には単位セル組成



(式中、カルシウムおよびカリウム陽イオンはナトリ

ウム陽イオンの一部分と代替できる)

を示すモルデン沸石である。孔径は、約3.5~4.5Åの範囲内である。ケイ素対アルミニウム比は、一般に5.0よりも大きく、若干の試料においては10よりも大きいことができる。他のアルミナ質テクトシリケート、例えばフェリエライトまたはエリオナイトも、有用に出発物質を与えるであろう。

天然産アルミナ質テクトシリケートは、それらの低コストおよび多量の入手性のため好ましい出発物質であるが、天然テクトシリケートの合成類似体およびそれらの誘導体は、本発明において等価の実用性を有するであろう。例えば、ノートン・カンパニーから入手可能な合成モルデン沸石(登録商標ゼオロン(Zeolon))は、本発明で使用するのに許容可能な出発物質であろう。また、性状上均等性を有していない他の合成多孔質テクトケイ酸塩は、許容可能な出発物質として役立つことができた。

本発明の疎水性物質の生成は、通常、3工程:(1)脱アルミニウム化、(2)脱水および(3)適当なアルキル化、アシル化またはシリル化剤での誘導化で進行するであろう。

酸でのアルミナ質テクトシリケートの脱アルミニウム化は、技術上周知である。例えば、R. M. パーラーおよびM. B. マッキーは、Canadian J. Chem., 42, 1482 (1964) におい

て異なる濃度の水性塩酸中で試料を還流することによってクリノプロクロライトを完全に脱アルミニウム化することを報告した。本発明においては、固分けけされた微粉砕アルミナ質テクトシリケートを還流、すなわち沸騰2~10N水性塩酸に約1~3時間さらすことを包含する浸漬処理が、好ましい。他の酸、例えば硫酸、硝酸またはリン酸が若干の場合には有用であることがあるが、好ましい酸は3~7N塩酸である。

若干の場合には、周囲条件下での微粉砕アルミナ質テクトシリケートのカラムを通しての水性酸のパークレーションを包含する浸漬処理は、満足であることが見出されている。好ましくは、テクトシリケート出発物質は、約25よりも大きいSi:Al比、好ましくは100を超える比、例えば約150~300の比に脱アルミニウム化され、そして最も好ましい条件下においてはX線ケイ光によって測定したときに本質上同様の格子アルミニウムも保持されないであろう。

次いで、脱アルミニウム化塩酸テクトシリケート物質は、加熱されて大部分の細孔の水と水を除去し、そして残りの格子水酸基を誘導化にさらす。加熱は、著しい格子転位および隨後の反応点の損失を生じさせずに実質的脱水を行うに十分な温度において行われ得る。典型的には、脱アルミニウム化物質は、約100~200℃に好ましくは減圧下で約10~40時間加熱される。常温で酸処理に付されているテクトシリケ

トに対する高温、即ち500～600℃の効果の研究は、実質的疎水性が出発物質に比較して試料によって示されたが、誘導化が疎水性を更には増大しなかったことを示した。

低温、例えば、約100～200℃での熱脱水後、脱アルミニウム化脱水物質は、冷却させられ、次いで誘導化試薬にさらされる。誘導化試薬は、反応して内部格子シリル-水酸基を官能化し、それらの大部分は第1図に図示するように単位構造IVのテトラ配位ネスト中に存在していると考えられる。無アルミニウム点(「エキソアルミニウム点」)を誘導化試薬にさらした後、ネスト点は、約1～4の(Si-OR)単位(式中、Rは1～3個のハロゲン、アルコキシルアルキル、アリール、アラルキルまたはシクロアルキル置換基で置換されたアルキル、アシル、またはシリルであり、そして格子シリルオキシに直接結合されるかR基のケイ素原子に結合されるかのいずれのアルキル、アルコキシまたはアシル基は、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、アルコキシまたはアシル基である)を含有するであろう。

ネストシリル-水酸基の水素原子を置換基Rで置換するのに有用な試薬(RX)は、水酸基をアルキル化、アシル化またはシリル化するのに有用であることが有機化学で既知である広範囲の試薬を包含する。このような置換剤は、一般にI、T、ハリソン等によって

～C<sub>4</sub>アシル、アラルキルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、そしてXはハロゲン原子、即ちCl、F、I、Brまたはそれらの混合物、または低級アルコキシ基である)として導入するのに使用できる。

また、二、三または四官能シリル化試薬は、単一ネスト内の2～4個の-Si-OH基と反応して、消失するアルミニウム原子を架橋単位SiR'<sub>q</sub> (式中、qは0～2である)で官能的に置換し、このようにしてアルミニウム欠損点を1～2個のケイ素原子で架橋することができる。この反応は、2～4個のHX基の脱離およびO-Si-Oブリッジの形成によって生ずるであろう。例えば、ジメチルジクロロシランが格子シリル水酸基(≡SiOH)と反応されるときには、構造単位、例えば≡SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Clまたは≡SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSiは、ネストに導入され得る。勿論、メチル基は、R'によって表わされる基のいずれでも置換でき、そしてClは、別のハロゲン原子により、またはアルコキシ基により置換できる。

Si(R')<sub>3</sub>単位を導入する典型的な一官能シリル化試薬は、トリメチルクロロシラン、トリメチルフルオロシラン、ジメチルイソプロピルクロロシランなどを包含する。好ましい二官能シリル化剤は、ジハロジアルキルシラン、例えばジクロロジメチルシランお

# Compendium of Organic Synthetic Methods

ウィリー・インターサイエンス、ニューヨーク(1971)、第124頁～第131頁に開示されている。その開示をここに参照して導入する。好ましい試薬は、低級C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコールまたはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルハライド、例えばメタノール、エタノールなどまたは塩化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化ブチルなどを包含する。低級C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコールは、加圧下で未希釈または触媒の存在下のいずれかでテクトシリケートと熱的に反応されるときに、誘導化剤として特に有効であることが見出されている。他の有用なアルキル化試薬は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ジアソアルカンを包含する。

ネスト水酸基は、ケテン、例えばケテンそれ自体またはアルキルまたはジアルキルケテン、例えばジメチルケテンにさらすことによってアシル化され得る。シリル-水酸基とケテンとの反応は、SiOR部分(式中、Rはアセチルである)を与え、一方ジメチルケテンとの反応は、ジメチルアセチルとしてRを導入する。

各種のシリル化試薬は、置換シリル置換基をテクトシリケートネストに導入するのに使用でき、即ちRを(Si(R')<sub>n</sub>X<sub>p</sub>) (式中、nは0～3であり、pは(3)-(n)であり、R'はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>低級アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>7</sub>シクロアルキル、アリール、C<sub>1</sub>

およびジアルコキシ(ジアルキル)シラン、例えばジエトキシジメチルシランを包含する。三および四官能シラン、例えば四フッ化ケイ素、テトラクロロシラン、およびトリフルオロメチルシランも、本発明のテクトシリケートを誘導化するのに使用され得る。

脱アルミニウム化脱水テクトシリケートとシリル化試薬との反応は、前記物質を試薬と液相または気相中で接触することによって行われ得る。好ましくは、好適な溶剤中の過剰のシリル化試薬は、テクトシリケートでスラリー化される。加熱および/または添加触媒は、テクトシリケートおよびシランの反応性に依りて必要ならば使用され得る。

ガス状ヘキサメチルジシラゼンは、フェニモア等のAnal. Chem., 48, 2289(1976)の方法に従って格子水酸基と反応されてトリメチルシリル基をネストに導入できる。その開示をここに参照して導入する。

本発明の方法は、低極性分子、例えばアンモニアに対して高亲和力を維持しながら水に対して大幅に減少された親和力を示す疎水性微孔質結晶性ケイ素質物質を容易に与える。テクトシリケートの疎水性または親水性減少は、所定の一連の露出条件下でのテクトシリケートの単位当たりの水の吸収(保持容積)によって定量化され得る。観察される保水の減少が一般の保持の減少と対立して疎水性によることは、匹敵可能な極

性または低い極性の同様の大きさの分子、例えばアンモニア、窒素、メタンまたは二酸化炭素の保持を測定することによって確立され得る。これらの一般的技術の使用によって、本発明の誘導化法は、誘導化工程前ではあるがテクトシリケートが酸処理されかつ加熱によって誘導化に向けて活性化された後に観察される吸収能力よりも追加の10~50%、好ましくは約15~45%減少される蒸気に対する飽和力（保持（STPで $H_2O$  ml / 物質g）によって測定したときに）を示す微孔質結晶性ケイ素物質を与える。アンモニア蒸気保持が参照として使用されるときには、誘導化物質への水蒸気の吸収は、アンモニアの吸収の約20~80%以下であり、そして多分かなりより少ない。対照的に、アンモニアおよび水の両方とも、保持容積を測定するのに使用される気固クロマトグラフィー条件下でアルミナ質テクトシリケートのカラム-g当たり200 mlよりも多い蒸気の保持容積を示す。酸処理または誘導化されていない加熱脱水または誘導化されていない加熱脱水または水和テクトシリケート試料上に不可逆的に吸収される。

本発明は、以下の例を参照することによって更に例示される。

以下の6つの方法は、クリノプロチロライトの性質を変性するために使用された（Hector, Cal. NL Industries）。

焼炉中において、10 mm Hg未満で150℃に20時間加熱した。真空加熱後、物質を周囲圧力で150℃において貯蔵した。

#### 方法H2 - 高い熱処理

微粉砕テクトシリケート（クリノプロチロライト）約10gを石英製の25.0 mlのビーカーに入れ、そして550℃において周囲圧力下で14時間加熱し、次いで150℃の炉に移して周囲圧力で貯蔵した。

#### 方法D1 - シリル化

ピリジンを水酸化カリウムペレット上で24時間放置させ、次いで酸化バリウムから蒸留し、そして4Aモレキュラーシープ上で貯蔵した。トルエンをナトリウム金属上で3日間還流し、次いで蒸留し、そしてリンデ型4Aモレキュラーシープ上で貯蔵した。ピリジン20%、ジクロロジメチルシラン15%およびトルエン65%の試薬混合物を調製し、そしてモレキュラーシープ上で貯蔵した。

磁気攪拌機、還流冷却器、およびアルゴン入口付きの250 mlの丸底フラスコを乾燥アルゴンでフラッシュし、そして微粉砕テクトシリケート10gを仕込み、その後前記試薬混合物100 mlを添加した。得られたスラリーを20時間還流した。反応後、酸処理テクトシリケート物質を濾過によって単離し、そして乾燥トルエン、メタノールで洗浄した。物質をメタノール中で少なくとも2時間還流し、濾過によって回収

#### 方法A1 - 緩酸洗浄

テクトシリケート、即ちクリノプロチロライトをジョー破砕機中で破砕し、次いでブラウン微粉砕機中で微粉砕した。微粉砕物を50~100メッシュの登録商標ロタップ（Rotap）篩攪拌機通過させ、そして直径2インチ、長さ3フィートの登録商標バイレックス管を2/3充填するのに使用した。粉末状物質をガラスウールプラグで所定位置に保持した。塩酸（6N）40 mlを27℃において約9 ml / 分の速度で充填カラムに流した。酸処理物質を、カラム容積の3倍の蒸留水でフラッシングすることによって洗浄し、次いで風乾した。このように処理されたクリノプロチロライト（Hector, Cal.）は、淡緑色であり、そしてSi:A1比約30を示す。

#### 方法A2 - 強酸洗浄

方法A1から単離された淡緑色物質（225g）を4.0 mlの丸底フラスコに入れ、そして6N HCl 2.0 mlを添加した。スラリーを還流下で2.0時間加熱した。白色結物を真空濾過によって回収し、そして脱イオン水で繰り返し洗浄した。このようにして処理されたクリノプロチロライトのSi:A1比は、約212であった。

#### 方法H1 - 湿和な熱処理

微粉砕テクトシリケート（クリノプロチロライト）約10gを250 mlのビーカーに入れ、そして真空乾

し、そして周囲条件下で貯蔵した。

#### 方法D2 - メチル化

微粉砕物約5.0gをタメノール約50 mlを有する調製ボンベに入れた。ボンベを密封し、220℃に4~12時間加熱した。ボンベを25℃に冷却し、そして物質を濾過によって回収した。

#### ガス保持容積の測定

処理された微粉砕テクトシリケートをシリル化ガラスカラム（内径0.125インチ、外径0.25インチ）に真空充填し、そしてシリル化ガラスウールのプラグによって保持した。カラムをガスクロマトグラフの炉内に挿入した。注入口を200℃に維持し、検出炉を250℃に維持し、そしてカラムを45~50℃の初期コンディショニング温度に10~30分間維持した。検出フィラメント電流を150 mAに保ち、そしてキャリアガス（He）入口圧力は60 psiであった。ガス注入（75~125  $\mu$ l）を周囲圧力よりも4~7 psi高い圧力で行い、そして液体注入物は1~2  $\mu$ lを有していた。水およびアンモニア保持容積を200℃のカラム温度で測定した。これらの条件下で、アンモニアは不可逆的に吸収された。結果をK（STPにおける吸収ガスml / 吸収剤g）として表わした。

前記方法の各種の組み合わせによって調製される多段階の変性ヘクター・カリフォルニア・クリノプロチロ



イトの性質を、表 I に総括する。すべての場合、方法を表記の順序で行うが省略した。ケイ系：アルミニウム比をエネルギー分散 X 線分光測定（トラコール・スベクタレス・モデル 440、トラコール・ナゼン 2000 アナライザー）によって測定し、データの還元をプログラムスーパー ML（トラコール X 線インコーポレーテッド）を使用して達成した。

表 I

例	処 理	K(H <sub>2</sub> O) <sup>1</sup>	Si/AI	全炭素分析(%) <sup>4</sup>
1	なし	>200	10.00	0.28
2	A <sub>2</sub> H <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	21	高 <sup>2</sup>	0.69
3	A <sub>2</sub> H <sub>1</sub> D <sub>1</sub>	27	高 <sup>2</sup>	0.62
4	A <sub>2</sub> H <sub>1</sub> D <sub>0</sub>	36	211.67	0.12
5	A <sub>1</sub> H <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	58	39.58	0.52
6	A <sub>1</sub> H <sub>2</sub> D <sub>0</sub>	59	6.93 <sup>3</sup>	0.30
7	A <sub>1</sub> H <sub>2</sub> D <sub>1</sub>	64	32.66	0.63
8	A <sub>1</sub> H <sub>1</sub> D <sub>1</sub>	79	33.00	2.37
9	A <sub>1</sub> H <sub>1</sub> D <sub>0</sub>	93	34.43	0.38
10	A <sub>1</sub> H <sub>0</sub> D <sub>2</sub>	129	33.56	0.29
11	A <sub>1</sub> H <sub>0</sub> D <sub>0</sub>	>200	10.82 <sup>3</sup>	N.T.
12	A <sub>1</sub> H <sub>0</sub> D <sub>1</sub>	>250	39.01	2.90
13	A <sub>1</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	>570	6.8 <sup>3</sup>	0.36

れたときには疎水性の増大が例 6 の物質の場合には観察されず、むしろ減少が観察されたことを示す。例 6 の物質の場合に観察された疎水性に影響を及ぼす誘導化の失敗は、初期の酸洗浄によって形成されるヒドロキシネストまたは他の反応点の崩壊によると考えられる。更に、例 8 と 7 との比較、9 と 6 との比較は、その他の点では等価に調製された試料の場合に、高い熱処理（H<sub>2</sub>）がメチル化またはシリル化のいずれかが試みられたときに著しく低い炭素配合を生ずることを示す。このことは、強酸-中和熱処理の組み合わせに従っての活性ネストの製造および保存を包含する機構の更に他の支持を与える。酸洗浄されたが脱水（加熱により）されていない物質の試みられたシリル化（例 12）は、多分、水和水による反応点の開塞のため、例 11 の物質の疎水性を増大し損なった。同一物質のメチル化は、疎水性の中位の増大を生じた（例 10）。

例 3 および 2 の疎水性誘導化物質も、X 線透過によって検出可能な格子アルミニウムを有しておらず、負の結果が登録標準シリカライト（ユニオン・カーバイド）の場合にも予想されかつ観察された。このことは、強酸洗浄条件が格子アルミニウムを除去しかつ誘導化用に有効である反応性ヒドロキシル含有ネストを生ずるのに有効であるという確證を与える。格子アルミニウムの除去はそれだけでクリノプチロライトの疎水性

1 STP の ml/g : K(NH<sub>3</sub>) はすべての場合に >200 であった。

2 格子 A1 は、これらの物質においては検出されなかった。

3 変則的結果は、多分、操作誤差による。

4 テネシー州ノックスビルのガルブレイス・ラボラトリーズ、インコーポレーテッド

表 I に表示された結果から、強酸または強酸洗浄とその後の高または低温加熱との組み合わせは、更なる誘導化工程なしでさえテクトシリケートの疎水性を著しく増大することが一般にわかる。効果は、強酸で洗浄され次いで 150℃ で加熱された試料（A<sub>2</sub>H<sub>1</sub>D、例 4）の場合に最も顕著である。しかしながら、例 3 および 2 は、疎水性の更なる著しい増大がそれぞれこの物質のシリル化またはメチル化によって達成され得ることを実証する。全炭素%も、これらの物質において各場合に 400% 以上だけ増大される。同様に、疎水性の増大は、酸洗浄に付され、次いで 150℃ の加熱に付された例 9 の物質のシリル化（例 8）またはメチル化（例 5）の場合に観察される。例 3 および 2 の物質と対立してこれらの物質で製膜される水に対するより大きい親和力は、より強い脱アルミニウム化条件にさらされた 2 つの物質における更に反応性の点、即ちシリルネストの存在を反映すると考えられる。

しかしながら、例 7 および 13 は、誘導化が試みら

を著しく増大するのに適当であり、そして、事実、包含される疎水性に寄与する主なものであるが、例 8、3、5 および 2 から、疎水性は、この一例の処理変数の場合には更なるシリル化またはメチル化によって最適化されることが明らかである。著しい疎水効果は、Si:A1 比が約 25 を超えるときには誘導体物質および非誘導体物質の両方において一般に観察される。

#### 産業上の利用可能性

例 8、3、5 および 2 に従って調製される疎水性物質は、産廃ヒトまたは動物排泄物から著しい量のアンモニアを吸収し、そして従来使用された物質、例えば非誘導化テクトシリケート、フィロシリケート粘土、シリカゲルなどよりも有効に吸収すると予想されるであろう。この目的のために、新規物質は、おむつ、ベッドパッドなどに、蒸気または水分透過性区画室内または布類マトリックス全体にわたって分布された状態のいずれかで配合され得る。例えば、典型的には天然または合成繊維の吸収性芯、透過性トップまたは内部シートおよび液体不透過性バックまたは外部シートからなるベッドパッドまたは使い捨ておむつの場合には、本発明の有効固の新規物質が、使い捨ておむつの吸収性芯に配合され得る。アンモニア吸収剤の使用量は、おむつが昼または夜使用に意図されるかどうか；使用者の年齢に応じて約 1%～50%、好ましくは約

15%~25%(おむつの重量に基づいて)で変化できる。追加的に、有効量の新規物質は、使い捨ておむつのトップシートに溶液被覆されプラスチックペーパーパンツの吸収性ライニングに配合され、または布おむつに配合され得る(粒状固体を繊維状基体に分散する技術上既知の方法により)。

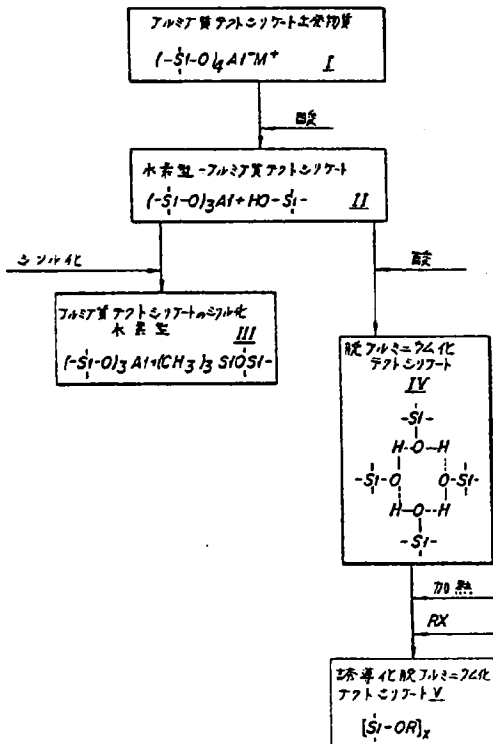
本発明の新規の疎水性物質は、好ましくは、ペレットに凝集されるときに、単独または他の吸収性物質との組み合わせのいずれかで動物用寝わらとしても使用され得る。典型的な動物用寝わらは、吸収性無機または有機物質、例えばアタパルジャイト、パーミキュル石およびカルシウムモンモリロナイト(即ち、粘土)、炭素黒、ウールダスト、ウールチップ、脱水牧草、わら、またはアルファルファ、フライアッシュなどからなる。新規物質の有効量、例えば約5~95%、好ましくは約20%~30%またはそれよりも多量(寝わら全重量に対して)をこれらの寝わらに添加することは、寝わらの吸収特性を実質上減少せずに寝わらの脱臭能力を高めるであろう。

また、本発明の新規の疎水性物質は、パイプ、シガー、またはシガレット内のフィルターカットリッジ中で、単独または通常のタバコ煙草物質全体にわたって分散かつ/またはその上に沈積された状態のいずれかで使用され得る。この能力で使用されるときには、有効量の新規の疎水性物質は、煙フィルターで通常使

用される親水性物質、例えばセルロース、活性炭、天然産または合成アルミナ質テクトシリケートなどよりも有効に、著しい量の一酸化炭素を主流煙から吸収すると予想されるであろう。例えば、標準フィルター物質の前部または後部のいずれかに新規の疎水性物質約10~75mg、好ましくは約40~50mgからなるセクションを有するフィルターが、製作され得る。追加的に、新規物質約10~40mg、好ましくは約20~30mgが、標準フィルター物質それ自体に配合され得る。同様に、本発明の有効量の粉末状物質は、シガレットまたはシガーを成形して燃焼シガーまたはシガレットの側流煙中の一酸化炭素を減少するのに使用される包装材料、例えば紙およびタバコ葉に配合できた。使用量は、使用される包装材料の全重量、容量および組成に依存するであろう。

本発明の成る代表的具体例が、例示の目的でここに記載されているが、本発明の精神および範囲から逸脱せずに修正を施すことができることは当業者に明らかであろう。

浄書(内容に変更なし)  
アクトシリケートの誘導化



## 手続補正書(方式)

昭和61年2月19日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

## 1. 事件の表示

PCT/US 84/02087

## 2. 発明の名称

規則的幾何学的形状の疎水性結晶性  
微孔質ケイ素物質

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ザ スコバス テクノロジー カンパニー  
インコーポレーテッド

## 4. 代理人

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号  
電話東京(211)2321 大代表

6428 弁 理 士 佐 藤 一 雄

## 5. 補正命令の日付

昭和 61 年 1 月 16 日  
(発送日 昭和61年1月21日)

## 6. 補正の対象

特許法第184条の5第1項の規定による書面の  
特許出願人の顔、図面翻訳文、委任状

## 7. 補正の内容

別紙の通り  
図面翻訳文の浄書(内容に変更なし)